Zur Konstitutionsfrage der Dihalogenbernsteinsäuren.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

einer Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Eberhard-Karls-Universität

zu Tübingen

vorgelegt von

Georg Wiest

aus Lenglingen OA. Welzheim.

Druck der Buchdruckerei Eugen Göbel in Tübingen

1930

Von der Fakultät angenommen: 19. XII. 29.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung von

Herrn Professor Dr. J. Meisenheimer

im Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer für die vielseitige Förderung und die liebenswürdige Unterstützung bei dieser Arbeit zu danken.

Theoretischer Teil

Die disubstituierten Bernsteinsäuren eignen sich besonders gut zum Studium der Waldenschen Umkehrung auf Grund folgender Überlegung: Bei den symmetrisch substituierten Säuren macht die Konfigurationsbestimmung keine Schwierigkeiten, da man auf Grund ihrer Spaltbarkeit bzw. Nichtspaltbarkeit auf ihren räumlichen Bau mit Sicherheit schließen kann. Anders liegen allerdings die Verhältnisse bei den asymmetrisch substituierten Bernsteinsäuren, da bei diesen beide Formen spaltbar sind. Aber hier gibt es andere Möglichkeiten die Konfiguration zu bestimmen, und R. Kuhn[1]) hat bereits auf Grund physikalischer Eigenschaften wie Dissociationskonstanten, Schmelzpunkte, Siedepunkte usw. der Säuren und ihrer Ester solche Bestimmungen ausgeführt. Kennt man dann auf Grund derartiger Ermittlungen die Konfiguration solcher asymmetrisch substituierten Säuren, so kann man auch entscheiden, ob bei ihrer Bildung optische Umkehrung eingetreten ist oder nicht.

Wir gingen darauf aus noch andere Methoden zu finden, um die Konstitution von Säuren der Formel COOH CH X CH Y COOH eindeutig festzustellen. Da war einmal die Reaktionsgeschwindigkeit der Halogenwasserstoffabspaltung an di-Halogenbernsteinsäuren mit Natronlauge in Betracht zu ziehen. Die Kinetik dieser Reaktion wurde schon von Bror Holmberg[2]) und Hy. Johansson[3]) aufgenommen; sie folgen ganz gut dem für bimolekulare Reaktionen geltenden Gesetz, wir haben die Messungen wiederholt und konnten sie bestätigen (s. die Tabellen im Versuchsteil). Nur die Mesodibrombernsteinsäure macht nach Angaben Hy. Iohanssons eine Ausnahme, denn hier steigt die Konstante an (K = 0,0029 — 0,0039), was wohl sicher damit zu erklären ist, daß Brommaleinsäure entsteht und diese weiter zerfällt. Wir haben die Versuche mit der rac.-Dibrombernsteinsäure und den beiden Dichlorbernsteinsäuren wiederholt, um einwandfreie Vergleichswerte für die Chlorbrombernsteinsäuren zu bekommen, da diese bisher nicht untersucht waren. Die Messungen zeigten gute Übereinstimmung mit denen von Bror Holmberg

[1]) B. 61, 504 (1928).
[2]) Ztschr. f. phys. Chem. 79, 174 (1912).
[3]) Ztschr. f. phys. Chem. 79, 623 (1912).

und Hy. Johannson; für die Mesodibrombernsteinsäure wurden die Werte von Hy. Johannson[4]) übernommen, da aus den oben angeführten Gründen für diese Säure keine besseren Resultate zu erwarten waren.

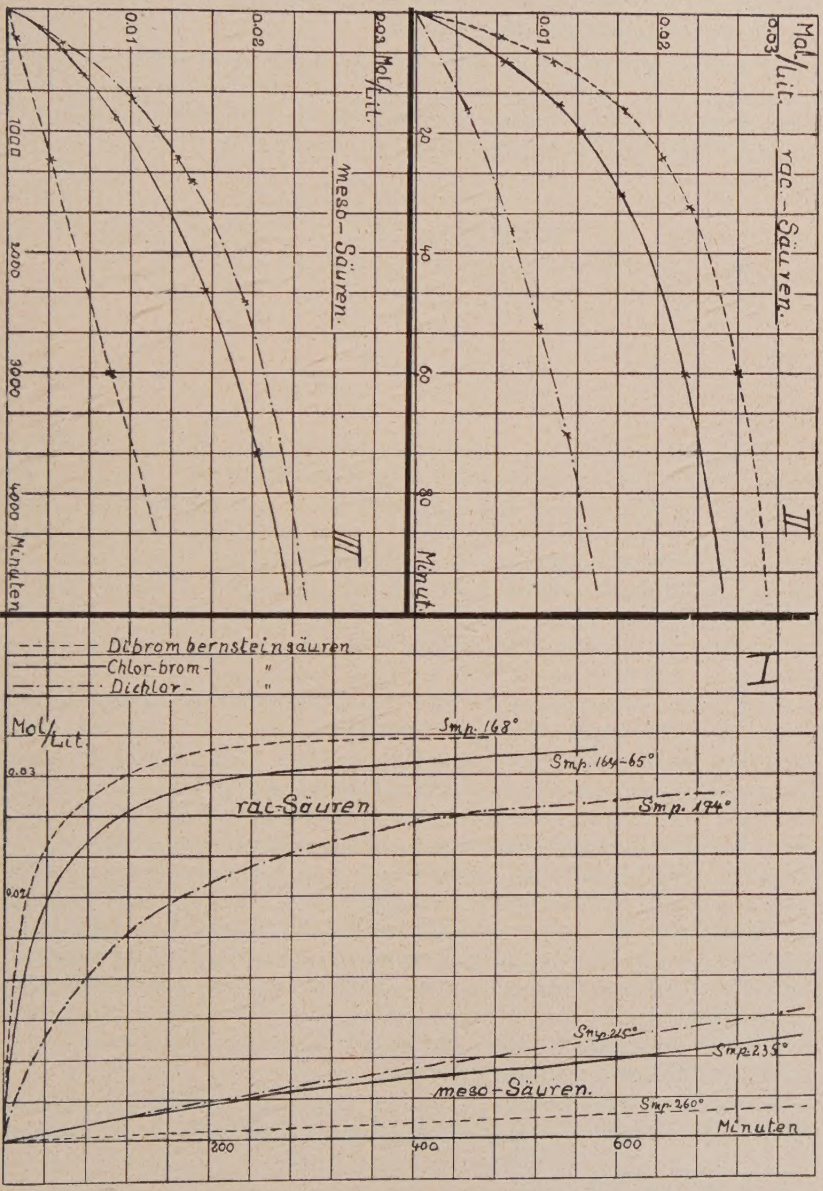
Die Chlorbrombernsteinsäuren liefern bei der Halogenwasserstoffabspaltung beide Chlorfumarsäure. Die Reaktion verläuft ebenfalls bimolekular. Aus den nebenstehenden Kurven (I) kann man deutlich erkennen, daß die sechs Säuren nach der Geschwindigkeit der Halogenwasserstoffabspaltung in zwei Gruppen zerfallen, nämlich in die rac.-Säuren und in die meso-Säuren; um die beiden Gruppen übersichtlicher darstellen zu können, wurden außerdem beide einzeln in einem zweckmäßigen Maßstab (II und III) aufgezeichnet. Demnach ist die niedrig schmelzende Chlorbrombernsteinsäure (Smp. 164° bis 165°) den rac.-Säuren zuzuordnen und die hochschmelzende (Smp. 235°) den Mesosäuren, was auch mit ihrem übrigen Verhalten durchaus übereinstimmt. Dieser Weg erwies sich daher als zur Konstitutionsbestimmung brauchbar.

Wir haben nun an den beiden Dibrombernsteinsäuren auch die Bromwasserstoffabspaltung in methylalkoholischer Lösung mit Diäthylanilin gemessen und wir bekamen hier ganz andere Ergebnisse. Das Reaktionsprodukt ist bei beiden Säuren zwar dasselbe, wie wenn man mit Natronlauge in wässriger Lösung arbeitet: Es entsteht nämlich bei der rac.-Säure Bromfumarsäure und bei der meso-Säure Brommaleinsäure. Berechnet man aber für beide Fälle die Geschwindigkeitskonstanten nach der Gleichung der bimolekularen Reaktion

$$K = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a\,(a-x)},$$

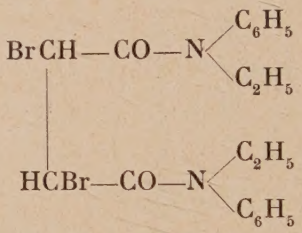
(wobei t die Zeit in Minuten und x die Konzentration des abgespaltenen Bromwasserstoffs in Mol/Lit. bedeutet), so erhält man für die rac.-Säure $K \approx 2{,}6 \cdot 10^{-3}$, für die meso-Säure $K \approx 4 \cdot 10^{-3}$ in methylalkoholischer Lösung mit Diäthylanilin (zum Vergleich: für die rac.-Säure K = 2,00, für die meso-Säure K = 0,0029 in wässriger Lösung mit Natronlauge). Der Unterschied der Konstanten verschwindet also fast vollkommen, ja die Konstante für die meso-Säure ist in diesem Falle etwas höher. Außerdem steigen für beide Säuren die Konstanten an (s. Versuchsteil) mit Ausnahme der Anfangswerte, die durch Meßfehler bedingt sein können. Dies merkwürdige Verhalten kann zum Teil von Verunreinigungen des verwendeten Methylalkohols herrühren, zum Teil ist es aber vielleicht darauf zurückzuführen, daß das Diäthylanilin mit den Dibrombernsteinsäuren in 1,30-n Lösung kein vollständiges, neutrales Salz bildet. In diesem Falle würde bei

[4]) Ztschr. f. phys. Chem. 79, 624 Tab. 4 (1912).


Mol/Lit.
0.03
rac.-Säuren.
0.02
0.01
20
40
60
80
Minut.
III
meso-Säuren.
1000
2000
3000
4000 Minuten
I
Dibrombernsteinsäuren.
Chlor-brom- "
Dichlor- "
Smp. 168°
Smp. 164-65°
Smp. 174°
rac-Säuren
Smp. 255°
Smp. 235°
meso-Säuren.
Smp. 260°
200
400
600
Minuten

Zugabe von 3 Mol Diäthylanilin auf 1 Mol Säure mehr als 1 Mol freie Base auf die Dibrombernsteinsäure einwirken, und dann wäre natürlich die Berechnungsgrundlage falsch.

Um daher den eventuell störenden Einfluß der Carboxylgruppen auszuschalten, sollten diese als Anilid- bzw. Äthylanilidgruppen festgelegt werden. Leider gelang aber die Darstellung des rac.-Dibrombernsteinsäure-di-(N-äthylanilids)



durch Umsetzen des rac.-Dibrombernsteinsäurechlorids mit Äthylanilin nicht, da das Säurechlorid wegen der alkalischen Reaktion des Äthylanilins Bromwasserstoff abspaltet, bevor das Äthylanilin mit der COCl-Gruppe reagiert hat. Das Di-(N-äthylanilid) auf einem anderen Wege über Maleinsäure-di-(N-äthylanilid) durch Anlagerung von Brom darzustellen, schien nach einem ähnlichen Versuch von R. Anschütz und O. Wirtz[5]) an Fumarsäuredianilid wenig aussichtsreich, da mit Umlagerung und Polymerisation gerechnet werden mußte.

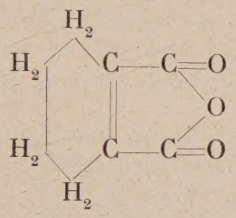
Eine andere Möglichkeit zur Konstitutionsbestimmung asymmetrisch substituierter Halogenbernsteinsäuren wäre die Reduktion derselben zu Fumarsäure oder Maleinsäure. Denn wenn z. B. die Dihalogenbernsteinsäuren von verschiedenem räumlichen Bau das eine Mal Fumarsäure geben würden und das andere Mal Maleinsäure, dann könnte man bei den ungleichartig substituierten Säuren auf Grund ihrer Reduktionsprodukte auf ihre Konfiguration schließen. Hier lagen nun schon frühere Versuche von A. Michael[6]) vor, nach denen die rac.-Dibrombernsteinsäure bei der Reduktion Fumarsäure gibt. Michael stellt sogar auf Grund seiner Versuche die Regel auf, daß sich in diesen Fällen nur die höchst schmelzende Modifikation der entsprechenden ungesättigten Säure bildet. Trotzdem habe ich die Reduktion von neuem untersucht in der Hoffnung, daß sie doch so zu leiten sei, daß Maleinsäure entsteht.

Es wurden verschiedene Versuche angestellt. Behandelt man die Säure mit Zinkstaub und Eisessig, dann erhält man nur Bernstein-

[5]) A. 239, 138—139 (1887).
[6]) Journ. f. pr. Chem. 52, 320 (1895).

säure als Reduktionsprodukt. Reduziert man dagegen den Methylester der Säure mit Zinkstaub und Eisessig, dann entsteht zu 85% Fumarsäureester und daneben noch etwas Bernsteinsäureester. Wenn Aluminiumamalgam in ätherischer Lösung bei Zimmertemperatur einwirkt, entsteht auch zu 85% Fumarester und etwas Öl. Arbeitet man in Eis-Kochsalzmischung, dann wird die Bildung des Öls nicht mehr beobachtet; man erhält nur Fumarsäureester neben unverändertem Ausgangsmaterial. Die Bildung von Maleinsäure oder Maleinsäureester konnte also nie beobachtet werden. Damit erwies sich die Reduktion zur Konfigurationsbestimmung als unbrauchbar.

Im Zusammenhang mit diesen Versuchen schien das von A. v. Baeyer[7]) dargestellte Δ^1-Tetrahydrophtalsäureanhydrid



zum Studium sowohl von Additions- wie Substitutionsreaktionen besonders geeignet, da an jedem Kohlenstoffatom, an dem Addition eintreten kann, eine Valenz durch den hydrierten Benzolring festgelegt und außerdem die Stellung der beiden Carboxylgruppen durch den Anhydridring zwangsmäßig gegeben ist. So könnte man z. B. aus einer trans-Addition schließen, daß die beiden Halogenatome nicht von einem Halogenmolekül stammen können, denn es müßte dann ja ein Atom von einer Seite des Tetrahydrophtalsäureanhydridmoleküls, ehe die Anlagerung eintritt, auf die andere wandern, was ungemein unwahrscheinlich ist.

Die Anlagerung von Halogen an die Tetrahydrophtalsäure geht nun zwar rasch von statten, aber zu gleicher Zeit treten Nebel von Halogenwasserstoff auf, die auf eine sofort nebenher eintretende Abspaltung schließen lassen. Über das Reaktionsprodukt und den Reaktionsverlauf läßt sich nichts weiteres aussagen, denn man erhält einen glasklaren zähen Syrup, der nicht zum Kristallisieren zu bringen ist. Auch die Reduktion des Anhydrids in ätherischer Lösung mit Wasserstoff am Platinkontakt gelingt nicht; man erhält das Ausgangsmaterial unverändert zurück. Versuche, an Tetrahydrophtalsäuremethylester Chlor anzulagern und auf diesem Umwege zu einem Impfkristall von Dichlortetrahydrophtalsäure zu kommen, scheiterten, da das Additionsprodukt ebenfalls nicht kristallisierte.

[7]) A. 258, 199 u. 203 (1890).

Eine weitere Methode zur Konstitutionsbestimmung besteht darin, daß man die Schmelzpunkte der Derivate von bekannter Konstitution in Reihen ordnet und nun die Derivate unbekannter Konstitution der Schmelzpunktsreihe einfügt, in der sie sich zwanglos unterbringen lassen. Bei den Dihalogenbernsteinsäuren besteht die Gesetzmäßigkeit, daß die spaltbaren Formen niedriger schmelzen als die meso-Säuren. Dabei nimmt aber die Schmelzpunktdifferenz von den Dibrom- zu den Dichlorsäuren ab, wie folgende Gegenüberstellung zeigt:

	meso	rac.	Differenz
Dibrombernsteinsäuren	260°	168°	= 92°
Chlorbrombernsteinsäuren	235°	164—165°	= 70°
Dichlorbernsteinsäuren	215°	174°	= 41°
Weinsäuren	140°	204°	= -64°

Versucht man aber diese Reihe auf die Dioxyderivate auszudehnen, so schmilzt hier die (racemische) Traubensäure höher als die Mesoweinsäure.

Noch etwas anderes ist in dieser Reihe auffallend: die Racemformen der Dihalogensäuren bilden spielend leicht Anhydride, die ziemlich beständig sind, wie das rac.-Dibrombernsteinsäureanhydrid zeigt. Dies entsteht z. B. auch beim Kochen der Säure mit Thionylchlorid und läßt sich ohne Zersetzung destillieren. Von den Mesoformen dagegen ist kein Anhydrid bekannt; versucht man durch energische Mittel z. B. bei der meso-Dibrombernsteinsäure [8]) durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid im Bombenrohr ein solches zu erhalten, so wird ein Ringschluß nur durch gleichzeitige Bromwasserstoffabspaltung ermöglicht und man erhält Brommaleinsäureanhydrid. Von den Weinsäuren ist überhaupt kein Anhydrid bekannt.

Hier versprachen nun die Difluorbernsteinsäuren als Zwischenglieder in dieser Reihe interessante Aufschlüsse zu liefern, einerseits bezüglich der Frage, ob sich die Abnahme der Schmelzpunktdifferenzen fortsetzen oder ob hier gar schon eine Umkehrung wie bei den Weinsäuren auftreten würde; andererseits, wie sie sich der Anhydridbildung gegenüber verhalten würden. Da die rac.-Dibrombernsteinsäure die zersetzlichere von beiden ist, wurde ihre Umwandlung in die Fluorbernsteinsäure zuerst in Angriff genommen und die Einwirkung von Fluorierungsmitteln auf den Methylester der Säure untersucht. Die Darstellung des entsprechenden Difluorbernsteinsäureesters stößt aber auf große Schwierigkeiten. Trockenes Silberfluorid wirkt auf den Dibrombernsteinsäureester nicht substituierend, sondern bromwasserstoffabspaltend, ähnlich wie es Helferich auch an Glucose-(6)-halo-hydrinen [9]) beobachtet hat. Läßt man auf

[8]) B. 10, 1884 (1887).
[9]) B. 61, 1826 (1928).

den Ester die theoretische Menge Silberfluorid bei 75° einwirken, bekommt man glatt Brommaleinsäureester. Wendet man einen größeren Überschuß von Silberfluorid an und steigert die Temperatur auf 85°, dann erhält man schließlich in geringen Ausbeuten Fluorfumarsäureester aber keinen Difluorbernsteinsäureester. Quecksilberfluorid [10]), das nach M. Swarts ein gutes Fluorierungsmittel ist, wirkt überhaupt nicht ein und bei Antimontrifluorid bekommt man neben dem Ausgangsmaterial nur geringe Mengen Öl, das noch Brom enthält und ungesättigt ist. Auf diesem Wege ist deshalb der rac.-Difluorbernsteinsäuremethylester nicht zu erhalten. Weitere Möglichkeiten den Ester darzustellen, bieten die Einwirkung von in Acetonitril gelöstem Silberfluorid nach Helferich [11]) auf Dibrombernsteinsäureester und die Umsetzung von Diaminobernsteinsäureester mit Natriumnitrit in fluorwasserstoffsaurer Lösung.

Versuchsteil

Darstellung der meso-Dichlorbernsteinsäure (Smp. 215°)

Die Darstellung erfolgt zweckmäßiger Weise nach A. Michael und G. Tissot [12]): Fumarylchlorid [13]) wird mit der berechneten Menge einer etwa 10%igen Lösung von Chlor in Tetrachlorkohlenstoff zusammengebracht und unter Kühlung dem Sonnenlicht ausgesetzt. Nach Beendigung der Reaktion fraktioniert man im Vakuum, dabei geht das Dichlorbernsteinsäurechlorid bei 70—80° unter 15 mm Druck über. Das Säurechlorid wird durch Schütteln mit Eiswasser zersetzt und die wäßrige Lösung ausgeäthert. Der Äther wird abgedampft und die Säure zweimal aus Wasser umkristallisiert. Der Schmelzpunkt liegt dann bei 215°, entsprechend den Angaben der Literatur.

Darstellung der rac.-Dichlorbernsteinsäure (Smp. 174°)

Die Säure wurde ebenfalls nach den Angaben von A. Michael und G. Tissot [14]) dargestellt: Maleinsäureanhydrid wird in Tetrachlorkohlenstoff aufgeschlemmt und die berechnete Menge Chlor eingeleitet. Das Gemisch wird unter Kühlung dem direkten Sonnenlicht

---

[10]) Bull. de la Soc. chim. 35, 1537—38 (1924).
[11]) B. 62, 2505 (1929).
[12]) Journ. f. pr. Chem. 46, 394 (1892).
[13]) Dargestellt nach H. Meyer, M. 22, 421 (1901).
[14]) Journ. f. pr. Chem. 46, 392 (1892).

ausgesetzt. Nachdem die Chloraddition beendet ist, wird das gebildete Anhydrid der rac.-Dichlorbernsteinsäure abfiltriert und mit kaltem Wasser zersetzt. Die Aufarbeitung der wäßrigen Lösung erfolgt wie oben. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Wasser schmilzt die Säure bei 174°.

Darstellung der rac.-Dibrombernsteinsäure (Smp. 168°)

Zur Gewinnung kleiner Mengen dieser Säure ist es vorteilhaft nach den Angaben von A. Michael [15]) zu arbeiten. Man erhält auf diesem Wege eine Säure, die durch Umkristallisieren aus einer Mischung von Essigester und Tetrachlorkohlenstoff leicht zu reinigen ist.

Bei größeren Mengen, die nachher auf Methylester weiter verarbeitet werden, ist es zweckmäßiger folgendermaßen zu verfahren: 30 g Maleinsäureanhydrid (1 Mol) werden mit 49 g Brom (2 Mol) in einem Rundkolben mit eingeschliffenem Rückflußkühler unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit im Wasserbad auf 55—60° erwärmt. Die Reaktion setzt unter Umständen sehr heftig ein; man muß deshalb im Rückflußkühler für gute Kühlung sorgen, damit Brom nicht zum Teil abdestilliert. Wenn die Flüssigkeit hellrot geworden ist, saugt man trockene Luft durch, um das überschüssige Brom zu verjagen. Jetzt wird der Kolbeninhalt in kleinen Portionen in 150 ccm kaltes Wasser eingetragen und durch Schütteln zersetzt, dabei bleibt ein kleiner Teil ungelöst. (Wahrscheinlich ein Gemisch von hochschmelzender Dibrombernsteinsäure und Fumarsäure.) Die wäßrige Lösung wird filtriert und mit Äther extrahiert. Aus der mit Chlorcalcium getrockneten ätherischen Lösung erhält man dann nach dem Eindampfen 70 g (83%) Rohprodukt, das ohne weitere Reinigung verestert werden kann.

Dimethylester der rac.-Dibrombernsteinsäure

H. R. Ing und H. Perkin [16]) erhielten diesen Ester durch Addition von Brom an Maleinsäuredimethylester als feste Substanz vom Schmelzpunkt 43°.

Wir sättigten eine Lösung von 3 g reiner Dibrombernsteinsäure in 10 ccm Methylalkohol mit trockenem Salzsäuregas und ließen über Nacht stehen. Der Methylalkohol wurde im Vakuum verdampft und das zurückbleibende Öl bei 1 mm Druck destilliert. Bei einer Wasserbadtemperatur von etwa 75° geht ein farbloses Öl (2,6 g = 75%) über, das vollkommen erstarrt (Smp. 42°). Durch zweimaliges Umkristallisieren aus Methylalkohol steigt der Schmelzpunkt auf 43°.

---

[15]) Journ. f. pr. Chem. 52 (2), 293 (1895).
[16]) Journ. of chem. Soc. 125. II, 1822 (1924).

0,1342 g Sbst.: 0,1658 g AgBr.

$C_6 H_8 O_4 Br_2$ (303,90): Ber.: 52,59%; Gef.: Br 52,58%.

Da der Ester sich auch aus Methylalkohol gut umkristallisieren läßt, geht man bei Darstellung größerer Mengen am besten von roher rac.-Dibrombernsteinsäure aus, denn diese läßt sich wegen ihrer großen Löslichkeit nur unter großen Materialverlusten reinigen.

Die rohe Säure wird in möglichst wenig Methylalkohol gelöst und die Lösung mit trockenem Salzsäuregas gesättigt. Über Nacht scheidet sich der Ester meist schon kristallisiert ab; kommt er aber als Öl heraus, so genügt einfaches Animpfen, um ihn zum Erstarren zu bringen. Die Lösung wird noch mit Eis gekühlt, um möglichst allen Ester zum Auskristallisieren zu bringen, dann wird abgesaugt. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol hat die Substanz den richtigen Schmelzpunkt von 43°. Ausbeute 80%.

Auf diese Weise dargestellt enthält der Ester allerdings eine geringe Verunreinigung von Fumarsäureester, die erst durch 7—8maliges Umkristallisieren entfernt werden kann.

Reines rac.-Dibrombernsteinsäureanhydrid (Smp. 51—52°)

R. E. Lutz[17]) hatte bei der Darstellung von rac.-Dibrombernsteinsäurechlorid beobachtet, daß man mit Thionylchlorid teilweise Dibrombernsteinsäureanhydrid bekommt. Bei demselben Versuch, das Säurechlorid durch Kochen mit Thionylchlorid darzustellen, erhielten wir nur Dibrombernsteinsäureanhydrid und zwar viel reiner und beständiger als es A. Pictet[18]) beschreibt.

Man kocht 5 g reine rac.-Dibrombernsteinsäure mit der zehnfachen Menge Thionylchlorid in einem Rundkolben mit eingeschliffenem Rückflußkühler. Nach einer Stunde ist die Säure vollkommen in Lösung gegangen. Das Thionylchlorid wird auf dem Wasserbad verjagt und das zurückbleibende, schwach gelb gefärbte Öl im Vakuum unter 20 mm Druck destilliert. Bei 122° geht eine farblose Flüssigkeit (3,8 g = 80%) mit konstantem Siedepunkt über; diese erstarrt nach kurzer Zeit in der Vorlage vollkommen. (Smp. 50—52°). Aus trockenem Benzol erhält man das Anhydrid in farblosen Schuppen vom Smp. 51—52°, wenn man das Benzol in einem evakuierten Exsikkator, der eine Schale mit Paraffinschnitzeln enthält, abdunsten läßt.

0,1932 g Sbst.: 0,1324 g CO_2, 0,0157 g H_2O.

$C_4 H_2 O_3 Br_2$ (257,85): Ber.: C 18,61%; H 0,78%.
Gef.: C 18,69%; H 0,90%.

---

[17]) Journ. of chem. Soc. 49. I, 1110 (1927). Das rac.-Dibrombernsteinsäurechlorid ist sonst in der Literatur nicht erwähnt und wird auch im Sachregister des Centralblatts nicht aufgeführt.

[18]) B. 13, 1670 (1880).

Das Anhydrid wandelt sich an der Luft rasch in die Säure um. A. Pictet[19]) beschreibt das Anhydrid als gelb gefärbte Substanz vom Smp. 32°, die sich beim Destillieren zersetzt.

Dianilid der Mesodibrombernsteinsäure (Smp. 240°)

R. Anschütz und O. Wirtz[20]) addierten an Fumarsäure-dianilid in Eisessiglösung Brom bei 100° im zugeschmolzenen Rohr und erhielten dabei eine weiße Substanz, die bei 300° noch nicht geschmolzen war; ihre Natur wurde nicht aufgeklärt.

Wir gingen bei der Darstellung vom Mesodibrombernsteinsäurechlorid[21]) aus: 5 g Säurechlorid (1 Mol) werden in 20 ccm absolutem Äther gelöst und dazu allmählich 6 g Anilin (4 Mol) in 20 ccm absolutem Äther gegeben. Es bildet sich sofort ein weißer Niederschlag. Nach Absaugen des Äthers wird der Niederschlag zuerst mit Äther, dann tüchtig mit Wasser gewaschen, um das gebildete salzsaure Anilin zu entfernen. Auf dem Filter bleibt eine weiße Substanz (6 g = 88%), die in fast allen Lösungsmitteln unlöslich ist. Aus Nitrobenzol läßt sie sich umkristallisieren und schmilzt dann bei 233° unter Zersetzung. Aus Eisessig erhält man kleine weiße Nädelchen; es lösen sich aber in 1 l Eisessig nur etwa 0,5 g. Die Nädelchen schmelzen bei 240° unter Zersetzung.

0,1217 g Subst.: 7,4 ccm N (728 mm, 19°).
0,1164 g Subst.: 0,1015 g AgBr.
$C_{16}H_{14}O_2N_2Br_2$ (425,96): Ber.: N 6,58%; Br 37,52%.
Gef.: N 6,81%; Br 37,11%.

Di-(N-äthylanilid) der Mesodibrombernsteinsäure (Smp. 212°)

2 g Mesodibrombernsteinsäurechlorid (1 Mol) werden in 20 ccm absolutem Äther gelöst und 3,1 g Äthylanilin (4 Mol) in 20 ccm absolutem Äther hinzugefügt. Es bildet sich auch hier sofort ein Niederschlag, der aber nach dem Abfiltrieren in Wasser vollkommen löslich ist (salzsaures Äthylanilin). Aus der ätherischen Lösung erhält man eine Substanz, die in Wasser unlöslich ist und nach dem Umkristallisieren aus Eisessig bei 212° schmilzt.

Das Di-(N-äthylanilid) ist in Wasser unlöslich, in Methylalkohol etwas löslich, in Äther und Chloroform leicht löslich. Aus Eisessig erhält man die Substanz in weißen Nadeln. Die Ausbeute beträgt 2,0 g = 67%. Bei der Reaktion entstehen noch harzige Nebenprodukte.

0,1368 g Subst.: 7,2 ccm N (732 mm, 20°).
0,1202 g Subst.: 0,0938 g AgBr.
$C_{20}H_{22}O_2N_2Br_2$ (482,03): Ber.: N 5,81%; Br 33,16%.
Gef.: N 5,91%; Br 33,21%.

[19]) B. 13, 1670 (1880).
[20]) A. 239, 138—39 (1887).
[21]) Dargestellt nach A. Michael, Journ. f. pr. Chem. 52, (2), 295 (1895).

Einwirkung von Äthylanilin auf rac.-Dibrombernsteinsäurechlorid

2 g rac.-Dibrombernsteinsäurechlorid (1 Mol) werden in 20 ccm absolutem Äther gelöst. Gibt man nun einige ccm einer Lösung von 3,1 g Äthylanilin (4 Mol) in 20 ccm absolutem Äther langsam zu, so bildet sich nach wenigen Sekunden auch ein Niederschlag, der aber nicht aus salzsaurem Äthylanilin besteht, sondern aus bromwasserstoffsaurem Äthylanilin. Denn die Substanz schmilzt nach dem Auflösen in Chloroform und Ausfällen mit Äther bei 165° und gibt mit bromwasserstoffsaurem Äthylanilin keine Depression.

0,0800 g Subst.: 3,95 ccm 1/10 n $AgNO_3$.

$C_8 H_{12} NBr$ (202,02): Ber.: Br 39,56%; Gef.: Br 39,46%.

Demnach wirkt Äthylanilin, bevor es mit der COCl-Gruppe in Reaktion tritt, bromwasserstoffabspaltend. Das Di-(N-äthylanilid) der rac.-Dibrombernsteinsäure ist daher auf diesem Wege nicht zugänglich.

Das rac.-Dibrombernsteinsäurechlorid wurde aus rac.-Dibrombernsteinsäure und Phosphorpentachlorid nach R. E. Lutz[22]) dargestellt. Zur Mäßigung der Reaktion wurde die rac.-Dibrombernsteinsäure in Chloroform gelöst.

Chlorbrombernsteinsäure (Smp. 164—165°)

Bei der Darstellung dieser Säure beobachteten wir, daß man immer eine Substanz von zu niedrigem Äquivalentgewicht erhält, wenn man nach den Angaben von P. Walden[23]) arbeitet und zwar schwankt dasselbe zwischen 105 und 112 (Theor. 115,7); der Schmelzpunkt liegt entsprechend zwischen 158° und 164°, während die reine Säure mit dem Äquivalentgewicht 115,5 bei 164—165° schmilzt. Die Depression ist also auffallend gering, so daß man aus dem Schmelzpunkt keinen Schluß auf die Reinheit der Substanz ziehen kann. Diese Tatsache ist offenbar auf eine Verunreinigung mit Dichlorbernsteinsäure zurückzuführen, deren Bildung man sich aus dem großen Chlorüberschuß (5—6 Mol), den P. Walden anwendet, leicht erklären kann. Auch R. Kuhn und Th. Wagner-Jauregg[24]) scheinen beim Arbeiten nach den Waldenschen Angaben eine verunreinigte Säure erhalten zu haben, denn auch sie geben ein Äquivalentgewicht von 112,3 an.

Die Dichlorbernsteinsäure ist aber durch Umkristallisieren nicht zu entfernen, da sie etwas schwerer löslich als die Chlorbrombernsteinsäure ist. Deshalb vermieden wir einen wesentlichen Chlorüberschuß,

---

[22]) Journ. of chem. Soc. 49 I, 1110 (1927).
[23]) B. 30, 2887 (1897).
[24]) B. 61, I, 502 (1928).

um die Bildung der Dichlorbernsteinsäure zu verhindern und arbeiteten wie folgt: In ein Einschmelzrohr werden 10 g Maleinsäureanhydrid und eine Lösung von 10 g Brom (1,25 Mol) und 4,4 g Chlor (1,25 Mol) in 14 g trockenem Chloroform gebracht. Nach dem Zuschmelzen wird das Rohr unter Eiskühlung dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt. Die Halogenaddition erfolgt sehr rasch und ist nach ungefähr 1½ Stunden (Juli) beendet. Das Rohr wird vorsichtig geöffnet, da unter Umständen erhebliche Drucke auftreten, im Wasserbad erwärmt, um das auskristallisierte Chlorbrombernsteinsäureanhydrid in Lösung zu bringen und die Lösung in einen Erlenmeyer filtriert. Diesen stellt man in Eis-Kochsalzmischung, dann kristallisiert nach einiger Zeit das Chlorbrombernsteinsäureanhydrid aus. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Chloroform schmilzt es bei 77—78°. Man erhält so 6 g (28%) reines Anhydrid, das mit Eiswasser zersetzt wird. Die Säure wird ausgeäthert und aus einer Mischung von Essigester mit Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert. Smp. 164—165° unter Zersetzung.

0,1362 g Subst.: 11,8 ccm 1/10-n NaOH.
$C_4H_4O_4ClBr$ (231,41): Ber.: Äquivalentgew. 115,70.
Gef.: „ 115,40.

Chlorbrombernsteinsäure (Smp. 235°)

Auch bei dieser Säure ist es uns nicht gelungen, nach der Walden schen Vorschrift[25]) zu einer reinen Substanz zu kommen. Wenn wir genau nach Walden arbeiteten und Chlorfumarsäure mit Bromwasserstoff-Eisessig im Einschmelzrohr erhitzten, erhielten wir eine Säure, die nach dem Äquivalentgewicht (126) zu urteilen bis zu 50% hochschmelzende Dibrombernsteinsäure enthielt. Diese konnte durch öfteres Umlösen aus Wasser auch direkt rein herauskristallisiert werden. Wenn wir mit der Temperatur so weit herunter gingen, daß wir nur auf 90° anwärmten und dann langsam erkalten ließen, betrug das Äquivalentgewicht der Säure immer noch etwa 118; der Smp. 231 bis 232°. R. Kuhn und Th. Wagner-Jauregg[26]) geben bei dieser Säure keine Äquivalentgewichtsbestimmung an, aber aus ihrem Schmelzpunkt 214,5° kann man schließen, daß auch sie nach den Walden schen Angaben keine reine Säure erhielten.

Durch Umkristallisieren kommt man nicht zum Ziel, da die Dibrombernsteinsäure schwerer löslich ist. Dagegen erhält man durch Umlagerung der niedrig schmelzenden Chlorbrombernsteinsäure, die P. Walden[27]) schon beobachtet hat, leicht eine reine Substanz. Die

[25]) B. 30, 2884 (1897).
[26]) B. 61, 502 (1928).
[27]) B. 30, 2887 (1897).

Umlagerung ist uns zwar nach den Angaben von Walden nicht geglückt, denn trotz vierstündigem Erwärmen der niedrig schmelzenden Säure mit konzentrierter Salzsäure auf etwa 80° konnten wir keine Bildung einer in Wasser schwer löslichen Säure beobachten. Das unreine Anhydrid der niedrig schmelzenden Säure lagert sich aber beim Stehen an der Luft ziemlich leicht um.

Wir haben die hochschmelzende Säure folgendermaßen dargestellt: Die Mutterlaugen des Anhydrids der niedrig schmelzenden Säure läßt man in einem Becherglas an der Luft stehen, bis alles Chloroform verdunstet und die Masse hart geworden ist. Dann kristallisiert man zweimal aus verdünnter Salzsäure um und erhält eine Substanz, die sich im zugeschmolzenen Röhrchen bei 235° zersetzt. Gelegentlich wurde die Umlagerung auch beim längeren Stehen einer wäßrigen Lösung der niedrig schmelzenden Säure beobachtet.

Ausbeute 3,5 g aus 10 g Maleinsäureanhydrid.

0,1852 g Subst.: 16,0 $^1/_{10}$-n NaOH.

$C_4H_4O_4ClBr$ (231,41): Ber.: Äquivalentgew. 115,7.
Gef.: „ 115,8.

0,1527 g Subst.: 0,2182 g AgBr + AgCl.

$C_4H_4O_4ClBr$ (231,41): Ber.: (Br + Cl) 49,86%.
Gef.: (Br + Cl) 49,78%.

0,1694 g (AgBr + AgCl) geben 0,1470 g AgCl.

$C_4H_4O_4ClBr$ (231,41): Ber.: Br 34,53%; Cl 15,32%.
Gef.: Br 34,02%; Cl 15,65%.

Einwirkung von Natronlauge auf das Natriumsalz der niedrig schmelzenden Chlorbrombernsteinsäure

1 g Säure (1 Mol) wird in 140 ccm $^1/_{10}$-n Natronlauge (3 Mol) gelöst und über Nacht bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dann wird die Lösung angesäuert und ausgeäthert. Aus der Ätherlösung erhält man 0,6 g einer weißen, festen Substanz, die bei 182—184° schmilzt. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Essigester schmilzt sie bei 190—191° und gibt mit Chlorfumarsäure keine Depression. Es wird also Bromwasserstoff abgespalten unter Bildung von Chlorfumarsäure, von der 92% der theoretisch gebildeten Menge isoliert werden konnten.

Einwirkung von Natronlauge auf das Natriumsalz der hochschmelzenden Chlorbrombernsteinsäure

1,5 g Säure (1 Mol) werden in 210 ccm 1/10-n Natronlauge (3 Mol) gelöst und drei Monate bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dann wird angesäuert und ausgeäthert; dabei erhält man 0,85 g (87%) feste,

weiße Substanz, die bei 173—175° schmilzt. Nach dem Umkristallisieren aus einem Gemisch von Essigester mit Tetrachlorkohlenstoff liegt der Schmelzpunkt bei 186—188°, nach nochmaligem Umkristallisieren bei 190—191°. Es bildet sich daher auch aus der hochschmelzenden Chlorbrombernsteinsäure Chlorfumarsäure.

Kinetik der Halogenwasserstoffabspaltung aus Dihalogenbernsteinsäure

Wir arbeiteten nach der Methode von Bror Holmberg[28]), die wir jedoch zum Teil vereinfachten: Die Säure wird für jede einzelne Messung in kleinen Glasschälchen abgewogen und in die berechnete Menge $^1/_{10}$-n Natronlauge geworfen[29]). Nach bestimmten Zeitabschnitten wird die Reaktion mit $^1/_{10}$-n Salzsäure abgestoppt und der Verbrauch an Lauge durch Zurücktitrieren bestimmt.

In den Tabellen bedeuten:

a = Anfangskonzentration des Natriumsalzes in Mol/Lit.
b = Anfangskonzentration der Natronlauge in Mol/Lit.
x = Konzentration des abgespaltenen Halogenwasserstoffs in Mol/Lit.
t = Zeit in Minuten.
K = Geschwindigkeitskonstante, die sich nach der Formel

$$K = \frac{l}{t} \cdot \frac{x}{a\,(a-x)}$$ berechnet.

Sämtliche Messungen wurden im Thermostaten bei 25° ausgeführt (S. Tabelle Seite 19).

Einwirkung von Diäthylanilin auf rac.-Dibrombernsteinsäure

3 g rac.-Dibrombernsteinsäure werden in 326 ccm methylalkoholischer 1/10-n Diäthylanilinlösung (3 Mol) gelöst. Nach zweimonatlichem Stehen bei Zimmertemperatur wird angesäuert und ausgeäthert. Aus der getrockneten ätherischen Lösung erhält man dann 1,9 g (89%) einer leicht braun gefärbten Substanz, die bei 169—171° schmilzt. Durch einmaliges Umkristallisieren aus Essigester steigt der Schmelzpunkt auf 176—177°; außerdem gibt eine Mischprobe mit Bromfumarsäure keine Depression. Es entsteht folglich Bromfumarsäure.

---

[28]) Ztschr. f. phys. Chem. 79, 174 (1912).
[29]) Es wurde gewöhnliche 1/10-n Natronlauge benützt, die ohne die besonderen Vorsichtsmaßnahmen, wie sie Holmberg angibt, bereitet wurde.

Nr.	Subst. g	ccm $^1/_{10}$-n Natron-lauge	verbr. ccm $^1/_{10}$-n Natron-lauge	x	a — x	a = b	t	K
				Mesodichlorbernsteinsäure [29a]) Smp. 215°				
1	0,1363	22,00	0,58	0,00263	0,03050	0,03313	154	0,0169
2	0,1428	23,05	1,08	0,00466	0,02847	0,03313	285	0,0173
3	0,1472	23,76	2,48	0,01037	0,02276	0,03313	763	0,0180
4	0,1229	19,84	2,41	0,01207	0,02106	0,03313	990	0,0175
5	0,1451	23,42	3,26	0,01384	0,01929	0,03313	1220	0,0177
6	0,1232	19,89	3,02	0,01509	0,01804	0,03313	1410	0,0179
7	0 ,1447	23,36	4,58	0,01949	0,01364	0,03313	2388	0,0180
								K = 0,0176
				rac.-Dichlorbernsteinsäure [29b]) Smp. 174°				
1	0,1477	23,84	1,04	0,00434	0,02879	0,03313	16	0,283
2	0,1525	24,62	2,00	0,00807	0,02506	0,03313	36	0,270
3	0,1502	24,25	2,55	0,01044	0,02269	0,03313	52	0,267
4	0,1502	24,25	3,09	0,01267	0,02046	0,03313	70	0,267
5	0,1496	24,15	3,85	0,01584	0,01729	0,03313	102	0,271
6	0,1506	24,31	4,50	0,01840	0,01473	0,03313	140	0,269
7	0,1494	24,12	4,94	0,02036	0,01277	0,03313	183	0,263
								K = 0,270
				rac.-Dibrombernsteinsäure [29c]) Smp. 168°				
1	0,2008	21,83	1,53	0,00701	0,02632	0,03333	4	2,00
2	0,2013	21,89	2,50	0,01142	0,02191	0,03333	8	1,96
3	0,2000	21,75	2,51	0,01151	0,02182	0,03333	8	1,98
4	0,2004	21,79	3,78	0,01735	0,01598	0,03333	16	2,04
5	0,1998	21,73	4,42	0,02034	0,01300	0,03333	24	1,96
6	0,2004	21,79	4,98	0,02286	0,01047	0,03333	32	2,04
7	0,2008	21,83	5,82	0,02667	0,00666	0,03333	60	2,00
								K = 2,00
				Hochschmelzende Chlorbrombernsteinsäure Smp. 235°				
1	0,1650	21,39	0,60	0,00280	0,03053	0,03333	175	0,0157
2	0,1630	21,13	1,00	0,00473	0,02860	0,03333	360	0,0138
3	0,1774	22,99	1,40	0,00609	0,02724	0,03333	538	0,0125
4	0,1550	20,10	1,80	0,00895	0,02438	0,03333	880	0,0125
5	0,1671	21,66	3,57	0,01648	0,01685	0,03333	2325	0,0126
6	0,1600	20,74	4,30	0,02073	0,01260	0,03333	3652	0,0135
								K = 0,0134
				Niedrigschmelzende Chlorbrombernsteinsäure Smp. 164—165°				
1	0,1719	22,29	1,67	0,00749	0,02584	0,03333	8	1,09
2	0,1532	19,86	2,40	0,01208	0,02125	0,03333	15	1,14
3	0,1582	20,51	2,80	0,01365	0,01968	0,03333	20	1,04
4	0,1590	20,61	3,52	0,01708	0,01625	0,03333	30	1,05
5	0,1402	18,18	4,05	0,02228	0,01105	0,03333	60	1,01
								K = 1,06

[29a]) Hy. Johansson, Ztschr. f. phys. Chem. 79, 626 (1912) Tab. 9.
[29b]) Vgl. B. Holmberg. Ztschr. f. phys. Chem. 79, 166 (1912) Tab. 52.
[29c]) Vgl. B. Holmberg, Ztschr. f. phys. Chem. 79, 153 (1912) Tab. 12.

Einwirkung von Diäthylanilin auf meso-Dibrombernsteinsäure

2,5 g meso-Dibrombernsteinsäure werden in 272 ccm 1/10-n methylalkoholischer Diäthylanilinlösung (3 Mol) gelöst. Nach 2 Monaten wird, wie oben angegeben, aufgearbeitet; dabei erhält man 1,75 g Rückstand, der teilweise mit harzigen Substanzen verunreinigt ist. Aus Essigester umkristallisiert kann man 1,1 g Substanz vom Schmelzpunkt 132—134° isolieren. Diese schmilzt mit Brommaleinsäure vom Schmelzpunkt 136—138° gemischt bei 135—136°. Es entsteht daher bei der Reaktion vorwiegend Brommaleinsäure (63% der Theorie).

Aus der Mutterlauge erhält man nur noch ein paar stark verunreinigte Kristalle, die auch aus Brommaleinsäure bestehen; der Rest ist jedoch nicht zum Kristallisieren zu bringen.

Kinetik der Bromwasserstoffabspaltung bei der Einwirkung von Diäthylanilin auf Dibrombernsteinsäuren

In einem langhalsigen Rundkolben aus Jenaer Glas von 250 ccm Inhalt werden 200 ccm einer 1/10-n methylalkoholischen Diäthylanilinlösung (3 Mol) gebracht, die in einer Brompipette nach E. Biilmann[30]) aufbewahrt wurde, um etwaige Konzentrationsänderungen durch Verdampfen von Methylalkohol zu verhindern. Nachdem der Kolben gut verkorkt ist, wird er im Thermostaten etwa 2 Stunden auf 25° angewärmt. Nun wirft man 1,8391 g Säure (1 Mol), die in einer kleinen Glasschale abgewogen ist, in das Gefäß und bringt durch Umschütteln die Säure möglichst rasch in Lösung. Nach bestimmten Zeitabständen pipettiert man dann immer 20 ccm von der Lösung heraus und läßt sie in überschüssige verdünnte Salpetersäure fließen. In der salpetersauren Lösung bestimmt man die Menge des abgespaltenen Bromwasserstoffs durch Titration mit 1/10-n Silbernitratlösung.

Es bedeuten:

a = Anfangskonzentration des Diäthylanilinsalzes der Säure in Mol/Lit.
b = Anfangskonzentration des freien Diäthylanilins in Mol/Lit.
x = Konzentration des abgespaltenen Bromwasserstoffs in Mol/Lit.
t = Zeit in Minuten.

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a\,(a-x)} = \text{Geschwindigkeitskonstante der Reaktion}$$

$a = b = 0{,}03333$

---

[30]) R. 36, 316 (1916).

Nr.	verbr. ccm $^{1}/_{10}$-n $AgNO_3$	x	a-x	t	K
		meso-Dibrombernsteinsäure Smp. 260°			
1	0,13	0,00065	0,03268	126	($4{,}735 \cdot 10^{-3}$)
2	1,10	0,00550	0,02783	1470	$4{,}033 \cdot 10^{-3}$
3	1,74	0,00870	0,02463	2698	$3{,}928 \cdot 10^{-3}$
4	3,10	0,01550	0,01783	5517	$4{,}727 \cdot 10^{-3}$
5	4,00	0,02000	0,01333	8600	$5{,}234 \cdot 10^{-3}$
6	4,80	0,02400	0,00933	11420	$6{,}757 \cdot 10^{-3}$
		rac.-Dibrombernsteinsäure Smp. 168°			
1	0,25	0,00125	0,03208	348	($3{,}359 \cdot 10^{-3}$)
2	0,70	0,00350	0,02983	1471	$2{,}393 \cdot 10^{-3}$
3	1,30	0,00650	0,02683	2819	$2{,}578 \cdot 10^{-3}$
4	2,45	0,01225	0,02108	5781	$3{,}016 \cdot 10^{-3}$
5	3,48	0,01740	0,01593	8933	$3{,}668 \cdot 10^{-3}$
6	4,20	0,02100	0,01233	11631	$4{,}393 \cdot 10^{-3}$

Reduktion von rac.-Dibrombernsteinsäure mit Zinkstaub und Eisessig

1 g rac.-Dibrombernsteinsäure (1 Mol) wird in 2 ccm Eisessig gelöst und in die Lösung allmählich 0,4 g Zinkstaub (etwa 1 Mol) eingetragen. Die Flüssigkeit erwärmt sich etwas; Gasentwicklung ist nicht zu beobachten. Man läßt nun über Nacht stehen, verdünnt dann mit kaltem Wasser und zieht mit Äther aus. Im Ätherauszug findet sich 0,15 g Bernsteinsäure vom Smp. 184° (durch Mischprobe identifiziert). Aus der wäßrigen Lösung wird das Zink mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und der gebildete Zinksulfidniederschlag abfiltriert. Das Filtrat wird noch einmal mit Äther ausgezogen, dabei erhält man geringe Mengen stark verunreinigter Dibrombernsteinsäure. Aus der wäßrigen Lösung selbst bekommt man beim Eindampfen im Vakuum 0,2 g Bernsteinsäure. Es entsteht demnach 80% Bernsteinsäure; Maleinsäure ist keine zu fassen.

Reduktion von rac.-Dibrombernsteinsäuremethylester mit Zinkstaub und Eisessig

1 g Ester (1 Mol) wird in 3,7 ccm Eisessig unter Zugabe von 0,9 g kristallisiertem Natriumacetat (2 Mol) gelöst und in die Lösung allmählich unter Eiskühlung 0,25 g Zinkstaub (1 Mol) eingetragen. Am nächsten Tag wird mit Wasser verdünnt, ausgeäthert und der Ätherauszug mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers erhält man 0,4 g (85%) Fumarester, der nach einmaligem Umkristal-

lisieren aus Methylalkohol bei 102° schmilzt. Außerdem entstehen noch ein paar Tropfen Öl, das man durch Pressen zwischen Filtrierpapier vom Fumarsäureester trennt. Das Filtrierpapier wird dann mit Äther extrahiert und das so isolierte Öl eine Stunde mit Barytlauge am Rückflußkühler gekocht. Die Flüssigkeit wird nun mit Salzsäure angesäuert und ausgeäthert, dabei erhält man braune klebrige Kristalle. Um diese zu reinigen, wird in Natronlauge gelöst, ausgeäthert, wieder angesäuert und noch einmal mit Äther extrahiert.

Auch jetzt ist die Substanz leicht braun gefärbt und schmilzt auf Ton abgepreßt bei 177—78°; eine Mischprobe mit Bernsteinsäure schmilzt bei 180—81°. Das Öl ist daher überwiegend Bernsteinsäureester.

Reduktion von rac.-Dibrombernsteinsäurester mit Aluminiumamalgam [31])

1 g Ester wird in 5 ccm Äther gelöst und Aluminiumamalgam im Überschuß zugegeben. Man läßt über Nacht stehen und filtriert dann das Amalgam ab. Aus der Ätherlösung erhält man 0,4 g (85%) Fumarsäuremethylester, der mit einer geringen Menge Öl verunreinigt ist. Auf Ton abgepreßt schmilzt der rohe Ester bei 86°, einmal aus Methylalkohol umkristallisiert bei 100—101°.

Der Versuch wurde in Eis-Kochsalzmischung wiederholt. Nach zweitägigem Stehen im Eisschrank wurde wie oben aufgearbeitet. Beim Umkristallisieren aus Methylalkohol ergaben sich 0,3 g Fumarsäuremethylester vom Smp. 98° und aus der Mutterlauge noch 0,2 g verunreinigter rac.-Dibrombernsteinsäureester (Smp. 36°). Eine Beimischung von Öl konnte in diesem Falle nicht beobachtet werden.

Einwirkung eines Gemisches von Aluminiumamalgam und Aluminiumbromid auf Maleinsäuremethylester

Das im vorhergehenden Versuch erhaltene Gemisch von Aluminiumamalgam und Aluminiumbromid wurde zu einer ätherischen Lösung von Maleinsäuremethylester gegeben, um festzustellen, ob unter diesen Bedingungen eine Umlagerung desselben eintritt. Nach 2 Tagen war jedoch noch keine Bildung von Fumarsäureester zu beobachten.

$\triangle^2$- und $\triangle^1$-Tetrahydrophtalsäure

Beide Säuren wurden nach A. v. Baeyer [32]) dargestellt. Dabei konnten wir beobachten, daß die Wirksamkeit des Natriumamalgams

---

[31]) Das Aluminiumamalgam wurde nach Houben-Weyl, II. Band, S. 216, XII. Auflage (1922) dargestellt.

[32]) A. 258, 199 u. 203 (1890).

nachläßt, je öfter das zur Darstellung des Amalgams verwandte Quecksilber zur Reduktion gebraucht wurde. Durch Reinigen des Quecksilbers mit verdünnter Salpetersäure und Destillieren im Vakuum wurden die Ausbeuten nicht wieder wesentlich besser, obwohl bei der Darstellung des Amalgams die Berührung mit Eisen vermieden wurde.

Addition von Brom an $\triangle^1$-Tetrahydrophtalsäureanhydrid

0,5 g $\triangle^1$ Tetrahydrophtalsäureanhydrid werden in 6 ccm trockenem Tetrachlorkohlenstoff gelöst, die berechnete Menge Brom (0,53 g) zugegeben und in der Kälte stehen gelassen. Nach einiger Zeit treten Nebel von Bromwasserstoff auf, was A. v. Baeyer[33]) auch schon beobachtet hat. Wenn die Flüssigkeit nur noch leicht gelb gefärbt ist (nach etwa 2 Stunden), wird der Tetrachlorkohlenstoff im Vakuum verdampft. Man erhält einen Sirup, der auch bei monatelangem Stehen nicht kristallisiert.

Der Versuch wurde im direkten Sonnenlicht unter Eiskühlung wiederholt. Hier tritt sehr rasch unter lebhafter Bromwasserstoffentwicklung Entfärbung ein. Das Reaktionsprodukt ist auch in diesem Falle nicht zum Kristallisieren zu bringen.

Addition von Chlor an $\triangle^1$-Tetrahydrophtalsäureanhydrid

1 g Anhydrid wird mit der berechneten Menge Chlor (0,47 g) in Tetrachlorkohlenstoff (10 ccm) gelöst und unter Eiskühlung dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt. Das Chlor wird rasch unter Salzsäureentwicklung aufgenommen und nach einer Stunde ist die Lösung entfärbt. Nachdem der Tetrachlorkohlenstoff im Vakuum verdampft ist, erhält man einen farblosen klaren Sirup.

Ein Teil davon wurde 3 Stunden mit Wasser geschüttelt, bis alles in Lösung gegangen war; dann wurde die Lösung im Vakuum über Schwefelsäure eingedampft. Auch da war eine Kristallisation nicht zu erzielen.

Versuche, aus dem mit Wasser behandelten Teil ein kristallisiertes Natrium- oder Strychninsalz zu erhalten, waren ebenfalls erfolglos.

Einwirkung von Wasserstoff auf $\triangle^1$-Tetrahydrophtalsäureanhydrid in Gegenwart von Platin

Es wurde mit reinem und mit eisenhaltigem Platinkatalysator gearbeitet. Der verwendete Äther war sorgfältig über Natrium getrocknet und dann über Natrium destilliert. Nach der Reduktion des

[33]) A. 258, 206 (1890).

Katalysators wurde die Substanz in Äther gelöst zugegeben; danach wurde zwar noch etwas Wasserstoff aufgenommen, das Ausgangsmaterial erhielt man jedoch unverändert zurück.

$\triangle^1$-Tetrahydrophtalsäuremethylester

Der Ester wurde nach den Angaben von A. v. Baeyer[34]) dargestellt und bei 3 mm Druck destilliert. Er geht bei 115—118° als farbloses Öl über.

Addition von Chlor an $\triangle^1$-Tetrahydrophtalsäuremethylester

1 g des destillierten Esters wird mit der berechneten Menge Chlor in Tetrachlorkohlenstoff versetzt. Nach einer halben Stunde ist die Lösung entfärbt; daraus erhält man nach dem Abdampfen des Tetrachlorkohlenstoffs ein farbloses Öl. Es wurde mit leicht siedendem Ligroin ausgewaschen, bis etwa die Hälfte gelöst war. Beide Anteile sind nicht kristallisiert zu erhalten, sie bilden nach längerem Stehen einen klaren, zähen Sirup.

Reaktion von Silberfluorid mit rac.-Dibrombernsteinsäuremethylester

3 g Ester (1 Mol) werden mit 3,5 g Silberfluorid (2,6 Mol), das vorher in einem mit der Quecksilberpumpe evakuierten Exsikkator über Phosphorpentoxyd getrocknet ist, im Kupfergefäß unter Ausschluß von Feuchtigkeit 16 Stunden auf 70—75° erhitzt. Die Masse wird mit trockenem Äther ausgezogen, der Äther verjagt und das zurückbleibende Öl im Vakuum bei 1 mm Druck destilliert. Bei Beginn der Destillation tritt reichlich Fluorwasserstoff auf und bei 80° geht ein farbloses Öl (1,5 g) über, das in der Vorlage zum größten Teil erstarrt. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol schmilzt die erhaltene Substanz bei 30—31°; eine Mischprobe mit Bromfumarsäureester vom Smp. 31° gibt keine Depression. Es hat sich also zu 70% Bromfumarsäureester gebildet, der Rest ist ein Öl, aus dem sich nichts mehr isolieren läßt. Das Silberfluorid wirkt demnach bromwasserstoffabspaltend.

Tatsächlich bildet sich Bromfumarsäureester leicht aus rac.-Dibrombernsteinsäureester durch Einwirkung halogenwasserstoffabspaltender Mittel. Aus einer methylalkoholischen Lösung von rac.-Dibrombernsteinsäuremethylester und der berechneten Menge Natriummethylat (1 Mol) erhält man nach dem Eindampfen und Aufnehmen in Äther den Bromfumarsäureester ziemlich rein. Er schmilzt einmal aus Methylalkohol umkristallisiert bei 31°.

---

[34]) A. 258, 210 (1890).

Fluorfumarsäureester

Erhitzt man rac.-Dibrombernsteinsäuremethylester mit der doppelten Menge Silberfluorid 16 Stunden auf 85°, so erhält man neben viel Öl in wechselnden Ausbeuten etwas Fluorfumarester. Letzterer schmilzt bei 49—49,5° und kristallisiert aus Methylalkohol in kleinen farblosen Nadeln, aus Petroläther beim langsamen Verdunsten in durchsichtigen Blättchen. Ist das Ausgangsmaterial, was sehr leicht vorkommt, mit Fumarester verunreinigt, so läßt sich dieser von dem Fluorfumarsäureester nicht trennen. Der Schmelzpunkt wird unscharf (49—60°), obwohl glasklare Blättchen von ganz einheitlichem Aussehen auskristallisieren. Die Ausbeuten sind wechselnd, sie bewegen sich zwischen 5% und 20%. Daneben erhält man immer bromhaltiges Öl, das ein Gemisch von Bromfumarsäure- und Fluorfumarsäureester sein dürfte. Durch Destillation ist eine Trennung nicht möglich, da beide zwischen 70 und 80° bei 1 mm Druck übergehen.

Nur einmal ist es gelungen, eine Ausbeute von 50% Fluorfumarsäureester zu erhalten. Zur Analyse mußte daher aus Mangel an Material mit etwas Fumarsäureester verunreinigte Substanz verwendet werden.

0,0850 g Subst.: 0,1405 g CO_2, 0,0348 g H_2O.
$C_6H_7O_4F$ (162,05): Ber.: C 44,43%; H 4,35%.
Gef.: C 45,08%; H 4,58%.

0,1565 g Subst.: 0,0340 g CaF_2.
$C_6H_7O_4F$ (162,05): Ber.: F 11,72%; Gef.: F 10,58%.

Die Fluoranalysen wurden wie folgt ausgeführt: Die Substanz wurde in einem kleinen Erlenmeyer mit 30%iger Kalilauge 2 Stunden beinahe zum Sieden erhitzt; dabei wird der Ester zerstört und das Fluor als Kaliumfluorid gebunden. Die weitere Bestimmung gelang gut nach den Angaben von O. Ruff [35]).

Das Verfahren wurde zuerst zur Kontrolle bei Dibrombernsteinsäureester angewandt, um festzustellen, ob auf diesem Wege das Halogen quantitativ vom Kohlenstoff abgelöst wird.

0,1392 g Subst.: 9,12 ccm 1/10-n $AgNO_3$.
$C_6H_8O_4Br_2$ (303,90): Ber.: Br 52,59%; Gef.: Br 52,36%.

Anfangs versuchten wir nach A. Greeff [36]), Fluor titrimetrisch als Na_3FeF_6 zu bestimmen; wir erhielten jedoch, wenn wir das Fluor wie oben angegeben abgespalten hatten, stets wechselnde Werte. Die Methode versagt nämlich, wie wir uns überzeugten, in Gegenwart von organischen Substanzen. Z. B. bedingt schon ein Zusatz von

---

[35]) O. Ruff, Die Chemie des Fluors, S. 89 (1920), J. Springer. Berlin
[36]) B. 46, 2511 (1913).

essigsaurem, maleinsaurem, fumarsaurem oder bernsteinsaurem Natrium zu reinem Kochsalz einen Verbrauch von Eisenchloridlösung.

Einwirkung von Silberfluorid auf rac.-Dibrombernsteinsäureanhydrid

1 g Anhydrid (1 Mol) wird im Platingefäß unter Luftausschluß mit 1,3 g trockenem Silberfluorid (2,6 Mol) 6 Stunden auf 60° erwärmt. Nachdem man mit Äther ausgezogen hat, erhält man aus dem Extrakt ein braun gefärbtes, zähes Öl, aus dem nach einiger Zeit Brommaleinsäure auskristallisiert. Eine Substitution erscheint also nicht eingetreten zu sein.

Einwirkung von in Flußsäure gelöstem Silberfluorid auf rac.-Dibrombernsteinsäuremethylester.

3,5 g Silberfluorid werden in 2,5 g 40%iger wäßriger Flußsäure gelöst und mit einer methylalkoholischen Lösung von 3 g Ester 14 Stunden auf 100° im Wasserbad erhitzt. Das Ganze wird mit Natriumbicarbonat behandelt bis kein Aufschäumen mehr stattfindet und dann ausgeäthert. Nach dem Verjagen des Äthers erhält man ein bromhaltiges Öl, das Permanganat reichlich entfärbt; also ist im wesentlichen eine Halogenwasserstoffabspaltung erfolgt.

Einwirkung von Quecksilber-(I)-fluorid und Antimontrifluorid auf rac.-Dibrombernsteinsäuremethylester

Da M. Swarts[37]) gute Erfahrungen mit Quecksilber-(I)-fluorid gemacht hat, wurden auch damit Versuche angestellt. Eine Einwirkung war aber nicht zu beobachten, obgleich wir die Temperatur schließlich bis auf 160° steigerten. Bei dieser Temperatur beginnt der Ester sich jedoch merklich zu zersetzen. Auch bei Zugabe von Jod[38]) als Katalysator erhält man kein besseres Resultat.

Versuche mit Antimontrifluorid[39]) unter Zugabe von Brom als Katalysator führten ebenfalls zu keinem positiven Ergebnis. Das Reaktionsprodukt ist braun gefärbt und besteht zum größten Teil aus Ausgangsmaterial. Daneben erhält man geringe Mengen Öl, das bromhaltig ist und Permanganat entfärbt.

---

[37]) Bull. de la Soc. chim. 35, 1537 (1924).
[38]) Bull. de la Soc. chim. 35, 1537 (1924).
[39]) Bull. de la Soc. chim. 35, 1538 (1924).

Lebenslauf.

Ich, Georg Wiest, wurde am 3. März 1904 als Sohn des Gutsbesitzers Georg Wiest in Lenglingen, OA. Welzheim, geboren. Vom Jahre 1910—1922 besuchte ich das Realgymnasium in Schw. Gmünd und legte dort im März 1922 die Reifeprüfung ab. Dann war ich fünf Monate in der Maschinenfabrik Eßlingen als Praktikant tätig. Im Wintersemester 1922/23 begann ich mit dem Studium der Naturwissenschaften an der Universität Tübingen und ging dann im Wintersemester 1923/24 zum Studium der Chemie über. Im Juli 1925 bestand ich das erste, und im Mai 1927 das zweite Verbandsexamen. Anschließend begann ich vorliegende Doktorarbeit unter Leitung von Herrn Professor Dr. J. Meisenheimer und brachte sie im Juli 1929 zum Abschluß.